

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/080536 A1(51) 国際特許分類⁷: C10M 169/06,
F16C 33/66 // (C10M 169/06, 115:08, 129:26, 129:68),
C10N 20:02, 30:06, 30:12, 40:02, 50:10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002057

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 23 日 (23.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本精工株式会社 (NSK LTD.) [JP/JP]; 〒141-8560 東京都品川区大崎一丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯 賢一 (ISO, Kenichi) [JP/JP]; 〒251-8501 神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目 5 番 50 号 日本精工株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6013 東京都港区赤坂一丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 13 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

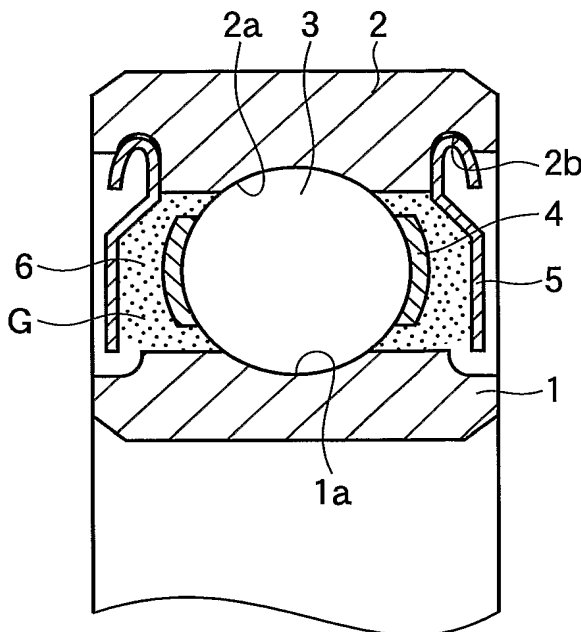
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GREASE COMPOSITION AND ROLLING DEVICE

(54) 発明の名称: グリース組成物及び転動装置



(57) Abstract: A grease composition that maintains low torque over a wide temperature range from low temperature to high temperature, realizing low tendency of white texture peeling. In particular, a grease composition characterized in that it comprises a base oil of 20 to 50 mm²/s kinetic viscosity at 40°C mixed with 8 to 30 mass%, based on the whole amount of grease, of urea compound as a thickener and further loaded with at least one anticorrosive additive selected from among carboxylic acid and carboxylic acid salt and ester anticorrosive agents in a single addition amount of 0.1 to 10 mass% based on the whole amount of grease or a total addition amount of 0.1 to 15 mass% based on the whole amount of grease. Further, there is provided a rolling device wherein the grease composition is sealed to thereby realize low torque, low tendency of white texture peeling and high durability.

(57) 要約: 特に低温から高温まで広い温度範囲にわたり低トルクを維持し、更には白色組織剥離を起こし難いグリース組成物として、本発明は、40°Cにおける動粘度が20~50mm²/sである基油に、増ちょう剤としてウレア化合物をグリース全量の8~30質量%配合し、かつカルボン酸、カルボン酸塩及びエステル系防錆剤から選ばれる防錆添加剤の少なくとも1種を、単独での添加量でグリース全量の0.1~10質量%、かつ合計での添加量でグリース全量の0.1~15質量%添加してなることを特徴とするグリー

ス組成物を提供する。また、本発明は、前記グリース組成物を封入してなり低トルクで、白色組織剥離を起こし難く耐久性に優れた転動装置を提供する。

WO 2005/080536 A1

明 細 書

グリース組成物及び転動装置

<技術分野>

本発明は、特に低温から高温までの広い温度範囲において耐剥離性能や耐焼付き性能に優れ、かつ低トルク性能を有するグリース組成物に関する。また、本発明はこのようなグリース組成物を封入した転がり軸受やボールねじ装置、リニアガイド装置等の転動装置に関する。

<背景技術>

モータ等に使用される転がり軸受や、工作機械等に使用されるボールねじ装置やリニアガイド装置では、作動効率を高めるためにトルクが小さいことやメンテナンスフリー（長期間の耐久性）であること等が要求されている。これらの転動装置では潤滑のためにグリース組成物が一般に使用されているが、このような要求を満たすために、低粘度のエステル油系合成油を含むリチウム石けんグリース（例えば、協同油脂（株）製「マルテンプSR L」）が使用されている。しかし、このようなグリース組成物は、低トルク化が図られるものの、エステル系合成油は一般に耐熱性が十分ではなく、焼付き寿命に問題がある。

また、例えば自動車のオルタネータ等のエンジン補機にも転がり軸受が多用されているが、これらは水との接触機会も多く、工作機械の中にも水と接触するものがある。そのため、これら転動装置には防錆性能に優れることも要求されており、グリース組成物には防錆性能に優れるスルホン酸塩が防錆添加剤として添加されることが多い（例えば、特開平7-179879号公報参照）。しかし、スルホン酸塩は、グリース組成物の劣化分解による水素の発生を助長し、この水素に起因する白色組織変化を伴った剥離（以下、「白色組織剥離」という）を起し易いという問題がある。

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、特に低温から高温まで広い温度範囲にわたり低トルクを維持し、更には白色組織剥離の発生を抑制するグリース組成物、並びに前記グリース組成物を封入してなり低トルクで、白色組織剥離を起こし難く耐久性に優れた転動装置を提供することを目的とする。

< 発明の開示 >

上記の目的を達成するために本発明は、 40°C における動粘度が $20 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ である基油に、増ちょう剤としてウレア化合物をグリース全量の $8 \sim 30$ 質量%配合し、かつカルボン酸、カルボン酸塩及びエステル系防錆剤から選ばれる防錆添加剤の少なくとも1種を、単独での添加量でグリース全量の $0.1 \sim 10$ 質量%、かつ合計での添加量でグリース全量の $0.1 \sim 15$ 質量%添加してなることを特徴とするグリース組成物、並びに前記グリース組成物を封入してなる転動装置を提供する。

< 図面の簡単な説明 >

図1は本発明の転動装置の一つである転がり軸受の一実施形態を示す断面図であり、図2は実施例で得られた基油動粘度と剥離寿命比との関係を示すグラフであり、図3は実施例で得られた基油動粘度と動トルクとの関係を示すグラフであり、図4は実施例で得られた基油動粘度と焼付き寿命比との関係を示すグラフであり、図5は実施例において剥離発生確率の測定に用いた試験装置を示す概略構成図であり、図6は実施例で得られたナフテン酸亜鉛の添加量と剥離発生確率または錆評価点との関係を示すグラフであり、図7は実施例で得られた有機金属塩（Zn DTC）の添加量と剥離発生確率または焼付き寿命時間との関係を示すグラフである。

また、図中の符号1は内輪、2は外輪、3は玉、4は保持器、5はシール部材を示す。

< 発明を実施するための最良の形態 >

以下、本発明に関して詳細に説明する。

[グリース組成物]

(基油)

本発明において、グリース組成物に使用される基油は、40℃における動粘度が20～50 mm²/s であること以外は特に限定されない。低温でのトルク性能を確保し、高温で油膜が形成され難いために起こる焼付きをより確実に回避するためには、基油の40℃における動粘度は25～50 mm²/s であることがより好ましい。

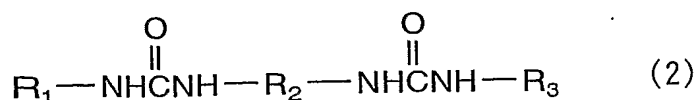
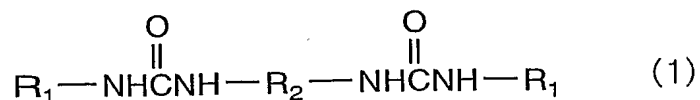
基油に使用できる潤滑油の具体例としては、鉱油系、合成油系または天然油系の潤滑油等が挙げられる。鉱油系潤滑油としては、鉱油を減圧蒸留、油剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、硫酸洗浄、白土精製、水素化精製等を適宜組み合わせて精製したものを用いることができる。合成油系潤滑基油としては、炭化水素系油、芳香族系油、エステル系油、エーテル系油等が挙げられる。炭化水素系油としては、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、ポリブテン、ポリイソブチレン、1-デセンオリゴマー、1-デセンとエチレンとのコオリゴマー等のポリ- α -オレフィンまたはこれらの水素化物等が挙げられる。芳香族系油としては、モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン等のアルキルベンゼン、あるいはモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン、ポリアルキルナフタレン等のアルキルナフタレン等が挙げられる。エステル系油としては、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジトリデシルグルタレート、メチル・アセチルシノレート等のジエステル油、あるいはトリオクチルトリメリテート、トリデシルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート等の芳香族エステル油、さらにはトリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンベラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールベラルゴネート等のポリオールエステル油、さらにはまた、多価

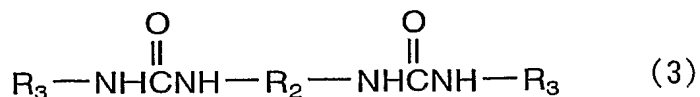
アルコールと二塩基酸・一塩基酸の混合脂肪酸とのオリゴエステルであるコンプレックスエステル油等が挙げられる。エーテル系油としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールモノエーテル、ポリプロピレングリコールモノエーテル等のポリグリコール、あるいはモノアルキルトリフェニルエーテル、アルキルジフェニルエーテル、ジアルキルジフェニルエーテル、ペンタフェニルエーテル、テトラフェニルエーテル、モノアルキルテトラフェニルエーテル、ジアルキルテトラフェニルエーテル等のフェニルエーテル油等が挙げられる。その他の合成潤滑基油としては、トリクレジルフォスフェート、シリコーン油、パーフルオロアルキルエーテル等が挙げられる。天然油系潤滑基油としては、牛脂、豚脂、大豆油、菜種油、米ぬか油、ヤシ油、パーム油、パーム核油等の油脂系油またはこれらの水素化物が挙げられる。これらの潤滑油の中でも、低温から高温までの広い温度範囲での使用を考慮すると、エステル系合成油、合成炭化水素油、エーテル系合成油等が好ましい。

上記に挙げた潤滑油は単独でも、適宜組みわせて混合物としても用いることができ、上述した好ましい動粘度に調整される。

(増ちょう剤)

ウレア化合物であれば特に制限なく使用できるが、音響性能や長期安定性等を考慮すると、下記一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物の混合物が好ましい。尚、増ちょう剤の配合量はグリース全量の8～30質量%であり、8質量%未満ではグリース性状を形成、維持できず、30質量%を超える場合には低トルク化を実現できない。



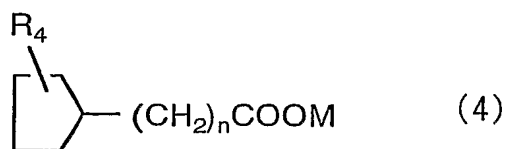


式中、 R_1 はシクロヘキシル基または炭素数7～12のアルキルシクロヘキシル基、 R_2 は炭素数6～15の2価の芳香族環含有炭化水素基、 R_3 は炭素数8～20のアルキル基である。また、混合に際して、上記のジウレア化合物は、 $[(R_1 \text{のモル数} / (R_1 \text{のモル数} + R_3 \text{のモル数}))]$ が0.1～1.0となるように混合される。この値が0.1未満ではグリース漏れが多くなり、焼付き寿命が短くなるおそれがある。好ましくは、0.2～0.9である。

(防錆添加剤)

白色組織剥離を発生することなく防錆性能を付与するために、カルボン酸、カルボン酸塩及びエステル系防錆剤から選ばれる防錆添加剤の少なくとも1種をグリース組成物に配合する。これらの防錆添加剤は、スルホン酸塩のようにグリース劣化分解に伴う水素の発生を助長することがなく、白色組織剥離の発生を抑えることができる。防錆添加剤の添加量は、それぞれ単独での添加量でグリース組成物全量の0.1～10質量%である。添加量が0.1質量%未満では防錆性能の付与が不十分となり、10質量%を超えるとグリースが軟化してグリース漏れを起こしやすくなる。十分な防錆性能の付与とグリース漏れを考慮すると、添加量は0.25～5質量%が好ましい。更に、防錆剤の総量として0.1～15質量%とする。

カルボン酸塩の中では、ナフテン酸塩が好ましい。ナフテン酸塩はナフテン核を有する飽和カルボン酸塩であればよく、特に制約されることはない。例えば、飽和単環カルボン酸塩($C_n H_{2n-1} COOM$)、飽和複環カルボン酸塩($C_n H_{2n-3} COOM$)、脂肪族カルボン酸塩($C_n H_{2n+1} COOM$)もしくはこれらの誘導体が挙げられる。また、単環のカルボン酸塩としては下記一般式(4)、(5)で表される化合物を例示できる。

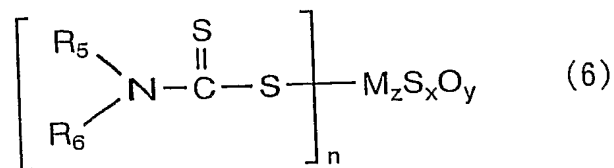


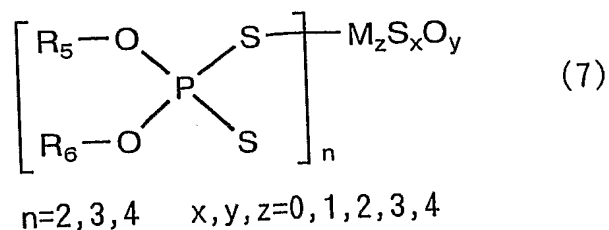
式中、 R_4 は炭化水素基を示しており、具体的にはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基、アラルキル基等が挙げられる。また、 M は金属元素を示しており、具体的には Co 、 Mn 、 Zn 、 Al 、 Ca 、 Ba 、 Li 、 Mg 、 Cu 等である。これらのナフテン酸塩は、単独でも適宜組み合わせ使用してもよい。

また、カルボン酸塩としてコハク酸誘導体も好ましい。このコハク酸誘導体として、コハク酸、アルキルコハク酸、アルキルコハク酸ハーフエステル、アルケニルコハク酸、アルケニルコハク酸ハーフエステル、コハク酸イミド等を挙げることができる。これらのコハク酸誘導体は、単独でも適宜組み合わせ使用してもよい。

(その他の添加剤).....

グリース組成物には、必要に応じて、従来より公知の各種添加剤を添加できるが、中でも有機金属塩は剥離性能を向上させる上で有効な添加剤である。有機金属塩の中でも、下記一般式(6)で示されるジアルキルジチオカルバミン酸(DTC)系化合物や、下記一般式(7)で示されるジアルキルジチオリン酸(DTP)系化合物を好適に使用することができる。

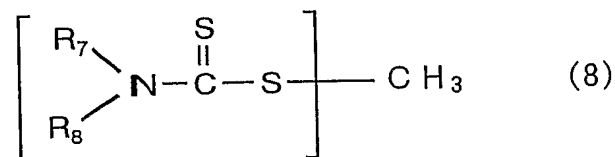




式中、Mは金属種を示し、具体的には、Sb, Bi, Sn, Ni, Te, Se, Fe, Cu, Mo, Znが使用される。R₅、R₆は、同一基であっても、異なる基であってもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアリールアルキル基を示す。特に好ましい基としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルヘキシル基、1, 1, 3-トリメチルヘキシル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-メチルウンデカン基、1-メチルヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-ヘプチル基、4-メチルシクロヘキシル基、n-ブチル基、イソブチル基、イソプロピル基、イソヘプチル基、イソペンチル基、ウンデシル基、エイコシル基、エチル基、オクタデシル基、オクチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、シクロペンチル基、ジメチルシクロヘキシル基、デシル基、テトラデシル基、ドコシル基、ドデシル基、トリデシル基、トリメチルシクロヘキシル基、ノニル基、プロピル基、ヘキサデシル基、ヘキシル基、ヘニコシル基、ヘプタデシル基、ヘプチル基、ペンタデシル基、ペンチル基、メチル基、第三ブチルシクロヘキシル基、第三ブチル基、2-ヘキセニル基、2-メタリル基、アリル基（上記アリール基と重複するため「アリール基」から変更）、ウンデセニル基、オレイル基、デセニル基、ビニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘプタデセニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、第三ブチルフェニル基、第二ペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、第三オクチルフェニル基、イソノニルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、フェニル基、ベンジル基、1-フェニルメチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、1, 1-ジメチルベンジル基、2-フェニルイソプロピル基、3-フェニルヘキシル基、ベンズ

ヒドリル基、ビフェニル基等があり、またこれらの基はエーテル結合を有しても良い。

また、その他の有機金属塩として、下記一般式（８）で示されるメチレンビスアルキルジチオカルバミン酸等の無灰系ジチオカルバメートも使用することができる。



式中、 R_7 、 R_8 は、炭素数１～１８の炭化水素基を示し、 R_7 、 R_8 は同一の基であっても異なる基であってもよい。

上記の有機金属塩は単独でも、２種以上を組み合わせ使用してもよい。尚、組み合わせには制限は無い。また、有機金属塩は、単独で使用される場合、グリース全量の０．１～１０質量％添加される。有機金属塩は微小隙間に反応膜を形成して白色組織剥離を抑制する作用を有するが、添加量が０．１質量％未満ではこの作用が十分に発現しない。一方、添加量が１０質量％を超える場合は、金属との間で過剰反応を起こして焼付き性能を悪化させるおそれがあり、更には有機金属塩は高価であるため経済的にも好ましくない。また、有機金属塩を組み合わせ使用する場合は、個々の有機金属塩の添加量は単独使用と同様に０．１～１０質量％であるが、合計量で１５質量％以下とすることが好ましい。合計での添加量が１５質量％を上回ると、相対的に基油や増ちょう剤、防錆添加剤の配合比率が低下してそれぞれの効果が不十分となる。

（製法）

グリース組成物を調製する方法には特に制約はないが、基油中で増ちょう剤を反応させて得たグリース組成物に防錆添加剤、更には必要に応じて有機金属塩や無灰系ジチオカルバメートをはじめとする各種添加剤を添加して十分に攪拌し、均一分散させればよい。この処理を行うときは、加熱するのも有効である。

また、上記のグリース組成物のちょう度は、NLGI No. 1～3であることが好ましい。

(転動装置)

本発明は、上記のグリース組成物を封入した転動装置に関する。転動装置には制限が無く、転がり軸受、ボールねじ装置、リニアガイド装置等を例示できる。何れの転動装置もその構成には制限が無く、公知のもので構わないが、例えば転がり軸受として図1に示す玉軸受を例示できる。図示される転がり軸受は、内周面に外輪軌道2aを有する外輪2と、外周面に内輪軌道1aを有する内輪1と、外輪軌道2aと内輪軌道1aとの間に転動自在に設けた複数の転動体である玉3と、複数の玉3を転動自在に保持する保持器4とを備え、外輪軌道2aと内輪軌道1aとの間の空間6内に上記のグリース組成物Gを充填し、外輪2のシール溝2bに固定したシール部材5により内輪1と外輪2との間の隙間を閉鎖する構成となっている。

尚、グリース組成物の封入量は転動装置の種類に応じて適宜選択される。

<実施例>

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

(実施例1～2、比較例1～6)

表1に示す配合にて試験グリースを調製したが、実施例1～2及び比較例2～6については、ジイソシアネートを混合した基油と、アミンを混合した同一の基油とを反応させ、攪拌加熱して得られた半固体状物に、予め同一の基油に溶解した防錆添加剤（ナフテン酸亜鉛、コハク酸エステル、スルホン酸バリウム）や有機金属塩（ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛：ZnDTC、ジアルキルジチオリン酸亜鉛：ZnDTP）を添加して十分攪拌し、徐冷後にロールミルを通すことでグリースを得た。また、比較例1については、ステアリン酸と水酸化リチウムとを基油中で反応させてリチウム石けんを生成し、室温まで冷却した後ス

ルフォン酸バリウムを添加して十分攪拌し、その後ロールミルを通すことでグリースを得た。そして、試験グリースを下記に示す（１）白色剥離寿命試験、（２）動トルク試験及び（３）焼付き寿命試験に供した。

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
増ちょう剤	ジウレア化合物		Li石けん			ジウレア化合物		
増ちょう剤量	13質量%	20質量%	11質量%		13質量%		20質量%	
$R_1/(R_1+R_3)$	0.3	1.0	—		0.3		1.0	
基油	PAO	PAO+ エーテル油	エステル油		PAO		PAO+エーテル油	
基油粘度	20~50	20~50	26	30	15	60	15	60
ナフテン酸亜鉛	1質量%	2量%	—	—	1質量%	1質量%	2質量%	2質量%
コハク酸エステル	1質量%	2量%	—	—	1質量%	1質量%	2質量%	2質量%
ZnDTC	1質量%	—	—	—	1質量%	1質量%	—	—
ZnDTP	—	1質量%	—	—	—	—	1質量%	1質量%
スルフォン酸バリウム	—	—	1質量%	2質量%	—	—	—	—
混和ちよう度	240~250	260~270	260	235	251	240	280	271

注1) 基油粘度の単位: mm²/s (40°C)

(1) 白色剥離寿命試験

内径 $\phi 17\text{ mm}$ 、外径 $\phi 47\text{ mm}$ 、幅 14 mm の接触ゴムシール付き単列深溝玉軸受に、上記試験グリースを 2.3 g 封入して試験軸受を作製した。そして、試験軸受を、内輪回転速度 10500 min^{-1} 、室温雰囲気下、ラジアル荷重 1320 N の条件で連続回転させ、外輪転走面に剥離が生じて振動が発生したときに回転を停止し、それまでの時間を計測した。試験は試験グリース毎に 5 回行い、その平均値を白色剥離寿命とした。結果を図 2 に示すが、比較例 2 の試験グリースの白色剥離寿命に対する相対値にて示してある。

図 2 から、ジウレア化合物を増ちょう剤とし、ナフテン酸亜鉛及びコハク酸エステルを配合した試験グリースの中でも、基油の動粘度が大きくなるほど白色剥離寿命が長くなる傾向にあり、 $50\text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) を超える範囲でほぼ飽和することがわかる。また、基油の動粘度が $20\text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) 未満では、白色剥離寿命に対する向上効果は殆ど見られない。

(2) 動トルク試験

内径 $\phi 25\text{ mm}$ 、外径 $\phi 62\text{ mm}$ 、幅 17 mm の非接触ゴムシール付き単列深溝玉軸受（図 1 参照）に、上記試験グリースを 3.4 g 封入して試験軸受を作製した。そして、試験軸受を、内輪回転速度 3600 min^{-1} 、軸受温度 30°C 、ラジアル荷重 30 N 、アキシアル荷重 60 N の条件で 30 分間連続回転させたときの動トルクを測定した。

結果を図 3 に示すが、基油の動粘度が $50\text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) 以下の範囲で合格基準の $0.1\text{ N}\cdot\text{m}$ 以下を満足していることがわかる。

(3) 焼付き寿命試験

内径 $\phi 25\text{ mm}$ 、外径 $\phi 62\text{ mm}$ 、幅 17 mm の非接触ゴムシール付き単列深溝玉軸受（図 1 参照）に、上記試験グリースを 2.0 g 封入して試験軸受を作製した。そして、試験軸受を、内輪回転速度 10000 min^{-1} 、軸受温度 120°C 、ラジアル荷重 98 N の条件で連続回転させ、焼付きにより外輪温度が 150°C に上昇したときに回転を停止し、それまでの時間を計測した。試験は試験グリース

毎に 4 回行い、その平均値を焼付き寿命とした。結果を図 4 に示すが、比較例 1 の試験グリースの焼付き寿命に対する相対値にて示してある。

図 4 から、基油の動粘度が大きくなるほど焼付き寿命が長くなるが、 $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) を超える範囲でほぼ飽和することがわかる。また、基油の動粘度が $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) 未満では、焼付き寿命に対する向上効果は殆ど見られない。

以上の試験結果から、本発明に従い、動粘度が $20 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) の基油に、ウレア化合物を増ちょう剤とし、ナフテン酸亜鉛やコハク酸エステルを防錆添加剤として添加したグリース組成物は、白色組織剥離や高温での焼付きを起こし難く、低トルクとなることがわかる。

(4) 防錆剤の配合量の検証

動粘度が $40 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) のポリ- α -オレフィンに、ジウレア化合物 ($R_1 / (R_1 + R_3) = 0.3$) を 13 質量%、ZnDTC を 1 質量% 含有するベースグリースを調製し、このベースグリースに添加量を変えてナフテン酸亜鉛を加えて試験グリースとした。そして、内径 $\phi 17 \text{ mm}$ 、外径 $\phi 47 \text{ mm}$ 、幅 14 mm の接触ゴムシール付き単列深溝玉軸受に試験グリースを 2.3 g 封入して試験軸受を作製し、図 5 に示す試験装置を用いて剥離発生確率を求めた。尚、図示される試験装置は、一対の支持用軸受 71、71 で支持されたシャフト 70 の端部に試験軸受 75 の内輪を嵌合させ、更に外輪をホルダー 72 に固定し、プーリ 73 を介してモータ（図示せず）からの回転を試験軸受 75 に伝達する構成となっている。試験は、上記の (1) 白色剥離寿命試験と同条件にて行った。

また、内径 $\phi 17 \text{ mm}$ 、外径 $\phi 47 \text{ mm}$ 、幅 14 mm の接触ゴムシール付き単列深溝玉軸受に同様の試験グリースを 2.3 g 封入して試験軸受を作製し、 1800 min^{-1} で 1 分間回転させた後、軸受内に 0.5 質量% の塩水を 0.5 mL 注入し、更に 1800 min^{-1} で 1 分間回転させた。そして、試験軸受を 52°C 、 $100\% \text{ RH}$ の条件下に 48 時間放置した後、試験軸受を分解して内外輪軌道面の発錆状態を観察した。評価は下記基準にて行い、2 以下を合格とした。

< 錆評価点 >

- 1 : 錆無し
- 2 : 小錆 3 点以下
- 3 : 小錆 4 点以上

剥離発生確率及び錆評価点の結果を図 6 に示すが、ナフテン酸亜鉛の添加量が 0.1 ～ 10 質量% の範囲で白色組織剥離の発生と、錆の発生が共に抑えられることがわかる。

(5) 有機金属塩の配合量の検証

動粘度が $40 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) のポリ- α -オレフィンに、ジウレア化合物 ($R_1 / (R_1 + R_3) = 0.3$) を 13 質量%、ナフテン酸亜鉛を 1 質量%、コハク酸エステルを 1 質量% 含有するベースグリースを調製し、このベースグリースに添加量を変えて ZnDTC を加えて試験グリースとした。そして、上記と同様にして剥離発生確率を求め、更に上記 (3) 焼付き寿命試験を行った。

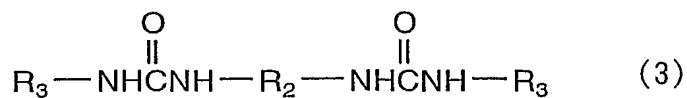
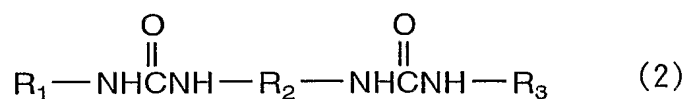
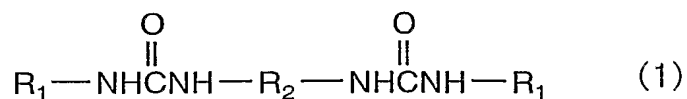
剥離発生確率及び焼付き寿命試験の結果を図 7 に示すが、ZnDTC の添加量が 0.1 ～ 10 質量% の範囲で白色組織剥離の発生が抑えられ、同時に焼付き寿命も改善されることがわかる。

< 産業上の利用可能性 >

以上説明したように、本発明によれば、防錆性が良好で、白色組織剥離の発生を抑え、更に耐焼付き性能にも優れるグリース組成物及び転動装置が得られる。

請 求 の 範 囲

1. 40℃における動粘度が20～50 mm²/sである基油に、増ちょう剤としてウレア化合物をグリース全量の8～30質量%配合し、かつカルボン酸、カルボン酸塩及びエステル系防錆剤から選ばれる防錆添加剤の少なくとも1種を、単独での添加量でグリース全量の0.1～10質量%、かつ合計での添加量でグリース全量の0.1～15質量%添加してなることを特徴とするグリース組成物。
2. 防錆添加剤が、ナフテン酸塩及びコハク酸誘導体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のグリース組成物。
3. 増ちょう剤が、下記一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物を〔R₁のモル数/(R₁のモル数+R₃のモル数)〕が0.1～1.0となるように混合した混合物であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載のグリース組成物。



(式中、R₁はシクロヘキシル基または炭素数7～12のアルキルシクロヘキシル基、R₂は炭素数6～15の2価の芳香族環含有炭化水素基、R₃は炭素数8～20のアルキル基である。)

4. 有機金属塩及び無灰系ジチオカルバメートから選ばれる少なくとも1種を、

グリース全量の 0.1 ～ 10 質量%添加してなることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 3 項の何れか 1 項に記載のグリース組成物。

5. 請求の範囲第 1 項～第 4 項の何れか 1 項に記載のグリース組成物を封入したことを特徴とする転動装置。

図 1

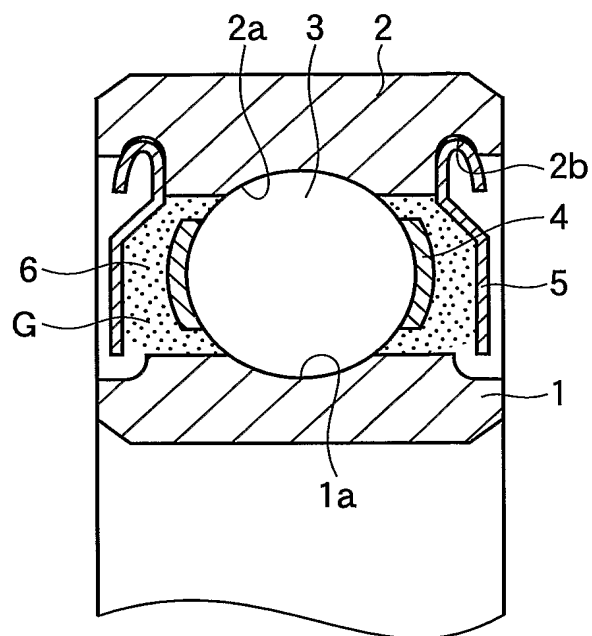


図 2

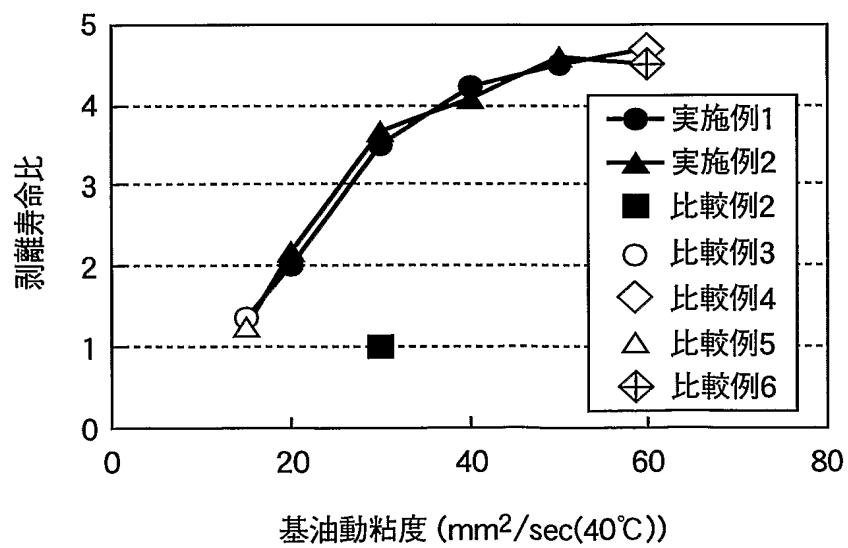


図 3

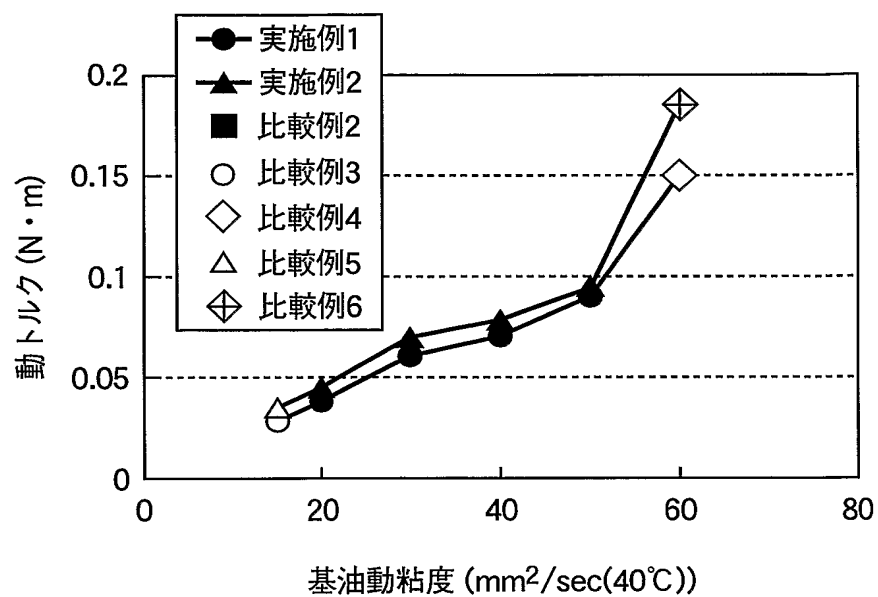


図 4

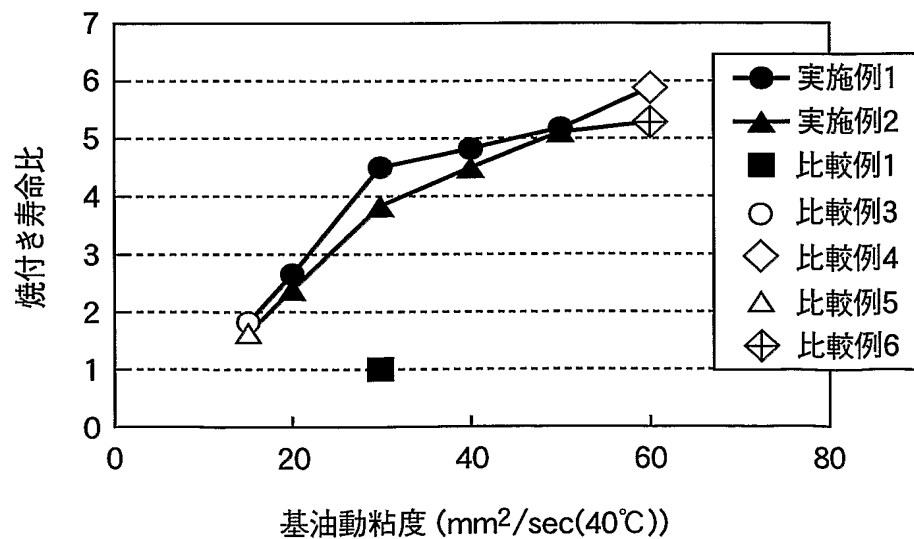


図 5

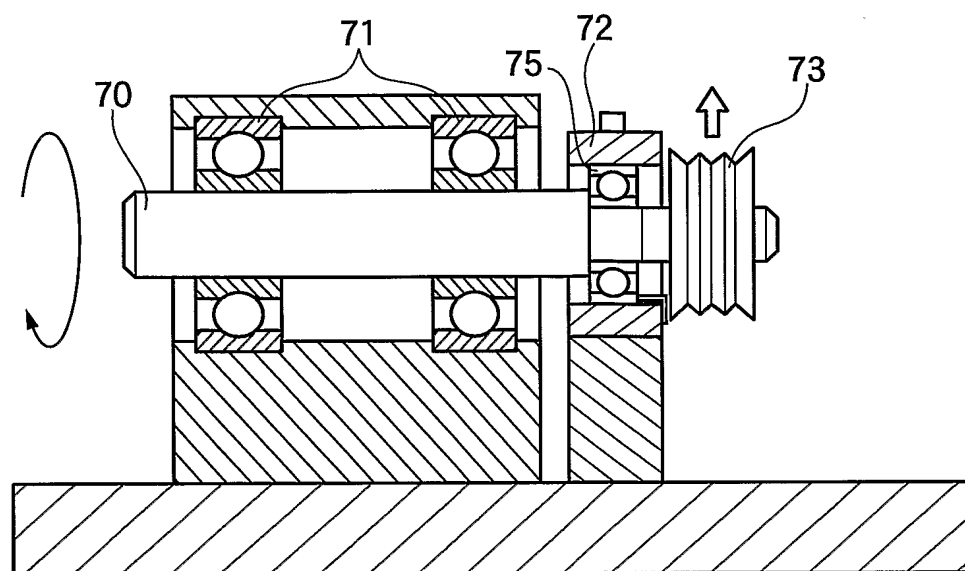


図 6

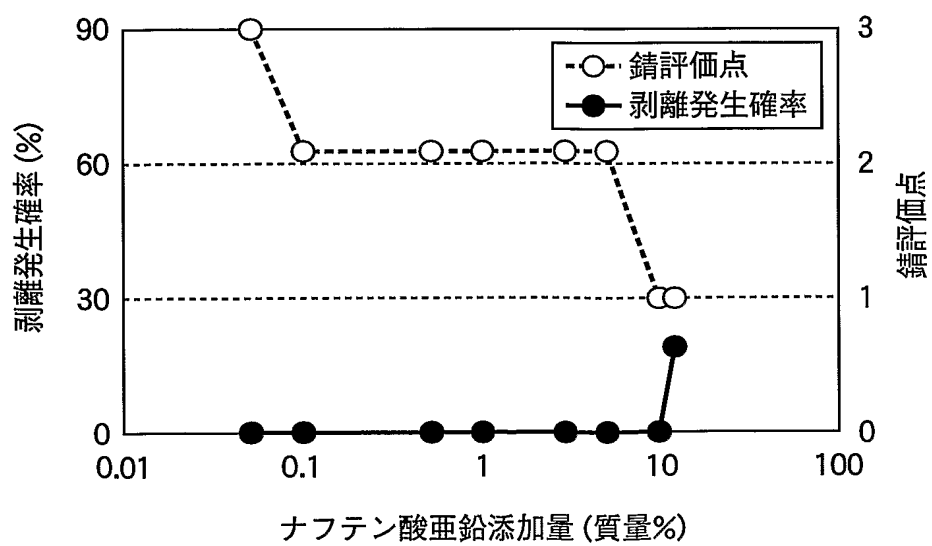
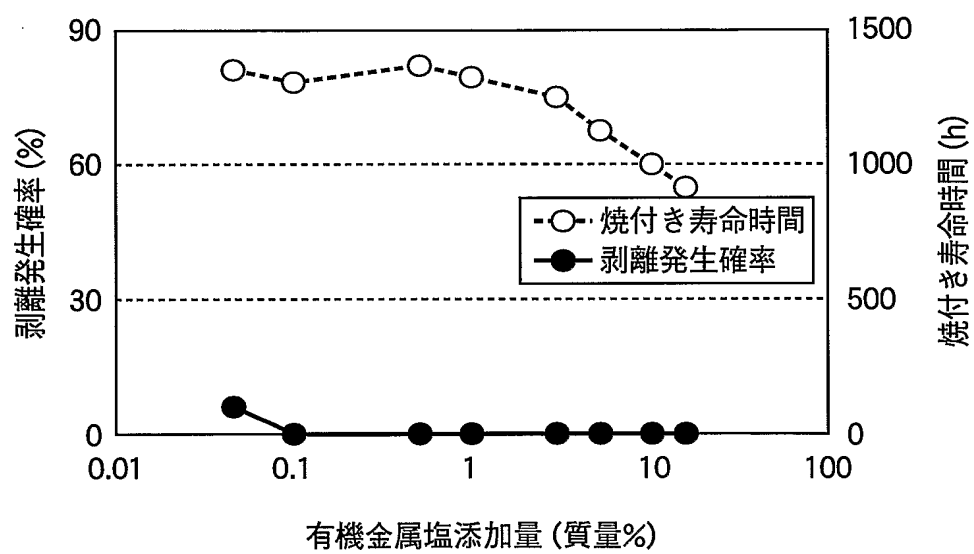


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C10M169/06, F16C33/66// (C10M169/06, 115:08, 129:26, 129:68), C10N20:02, 30:06, 30:12, 40:02, 50:10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C10M169/06, 115/08, 129/26-129/84, 129/92-129/95, C10N20:02, 30:06, 30:12, 40:02, 50:10, F16C33/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/0034306 A1 (ISO Ken'ichi et al.), 25 October, 2001 (25.10.01), & DE 10108343 A1 & JP 2001-234935 A & US 2002/0082175 A1	1-5
X	JP 2003-342593 A (NSK Ltd. et al.), 03 December, 2003 (03.12.03), (Family: none)	1-5
X	JP 2004-43719 A (NSK Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), (Family: none)	1-5
X	JP 10-121083 A (NTN Corp.), 12 May, 1998 (12.05.98), (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
cited to establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone
special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive step when the document is
means	combined with one or more other such documents, such
"P" document published prior to the international filing date but later	combination being obvious to a person skilled in the art
than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 March, 2004 (24.03.04)

Date of mailing of the international search report
06 April, 2004 (06.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-247888 A (Kosumo Sekiyu Ruburikantsu Kabushiki Kaisha), 14 September, 2001 (14.09.01), (Family: none)	1-5
X	JP 2003-73682 A (Kabushiki Kaisha Nihon Koyu et al.), 12 March, 2003 (12.03.03), (Family: none)	1-5
X	JP 2003-327990 A (NSK Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), (Family: none)	1-5
X	JP 2003-13083 A (Kosumo Sekiyu Ruburikantsu Kabushiki Kaisha), 15 January, 2003 (15.01.03), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 169/06, F16C 33/66
 //(C10M 169/06, 115:08, 129:26, 129:68)
 C10N 20:02, 30:06, 30:12, 40:02, 50:10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 169/06, 115/08, 129/26-129/84, 129/92-129/95
 C10N 20:02, 30:06, 30:12, 40:02, 50:10
 F16C 33/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 2001/0034306 A1 (ISO Kenichi et al.), 2001. 10. 25 &DE 10108343 A1 &JP 2001-234935 A &US 2002/0082175 A1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 03. 2004

国際調査報告の発送日

06. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所を表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-342593 A (日本精工株式会社 外1名), 2003. 12. 03 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2004-43719 A (日本精工株式会社), 2004. 02. 12 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 10-121083 A (エヌティエヌ株式会社), 1998. 05. 12 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2001-247888 A (コスモ石油ルブリカンツ株式会社), 2001. 09. 14 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2003-73682 A (株式会社日本砥油 外1名), 2003. 03. 12 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2003-327990 A (日本精工株式会社), 2003. 11. 19 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2003-13083 A (コスモ石油ルブリカンツ株式会社), 2003. 01. 15 (ファミリーなし)	1-5